

АЛУНИТ И ГИББСИТ – НОВЫЕ НАХОДКИ МИНЕРАЛЬНЫХ «МАРКЕРОВ» СТАДИИ СЕРНОКИСЛОТНОГО СПЕЛЕОГЕНЕЗА В НОВОАФОНСКОЙ ПЕЩЕРЕ (РЕСПУБЛИКА АБХАЗИЯ, ЗАПАДНЫЙ КАВКАЗ)

Червяцова О.Я.¹, Потапов С.С.², Паршина Н.В.², Дбар Р.С.³

¹ ФГБУ Государственный заповедник «Шульган-Таш», д. Иргизлы

² Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, s_almazov@74.ru

³ Институт экологии Академии наук Абхазии, г. Сухум

Минералы группы алунита (главные из которых алунит и ярозит) образуются при низком pH из сульфатных растворов, богатых калием, алюминием (для алунита) и железом (для ярозита) с высоким содержанием кислорода. Эти минералы типоморфны для целого ряда гипогенных пещер сернокислотного растворения по всему миру [D'Angeli et al., 2017; Palmer, Hill, 2012; Plan et al., 2012; Polyak, Provencio, 2001]. Происхождение этой группы минералов связано с действием серной кислоты на глинистые минералы (таких как каолинит, смектит, иллит и монтмориллонит) во вторичном заполнителе или в коренных породах. Они являются наиболее диагностически ценными минеральными продуктами сернокислотного спелеогенеза (SAS), поскольку позволяют датировать возраст процесса с использованием K-Ar или $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$ метода [Polyak, Provencio, 2001; Stoffregen et al., 2000].

В небольших количествах минералы группы алунита иногда формируются и в пещерах эпигенного карста, заложенных в известняках [Tămaş et al., 2011], кварцитовых песчаниках [Wray, 2011] и в гипс-ангидритовых породах [Потапов и др., 2014а; Потапов и др., 2014б], где их происхождение связывают с локальным окислением сульфидов или с ферролизом растворенного Fe^{2+} в присутствии сульфат-ионов.

Однако, их проявления, в отличие от SAS-пещер, чаще всего имеют аксессуарный характер.

Ранее нами уже сообщалось о находке массивных отложений ярозита в смеси с микро- и наноразмерным кварцем в отложениях Новоафонской пещеры [Червяцова и др., 2017]. В настоящее время кварц-ярозитовые отложения (иногда имеющие мощность более 1.5 м) выявлены практически во всех полостях пещеры (кроме тех, которые подвержены подтоплению современными карстовыми водами). Локализация и морфология зёрен этих отложений, а также соседство с типичным для SAS индикативным микрокристаллическим «гипсом замещения» с изотопно-лёгким составом серы, позволяют сделать вывод об их аутигенном происхождении *in situ* при массивном воздействии серной кислоты на глинистые отложения.

Алунит и гиббсит в смеси с микрозернистым кварцем были обнаружены в гнездовидных обособлениях белого вещества пелитоморфной текстуры, встреченных внутри слабосортированного глинистого осадка бледно-желтовато-оранжевого цвета в одном из боковых ответвлений зала Апсны (проба НА-17а-51) (рис. 1). Выше в разрезе расположен слой ярозит-кварцевых отложений, имеющий мощность до 0.5 м (см. рис. 1).

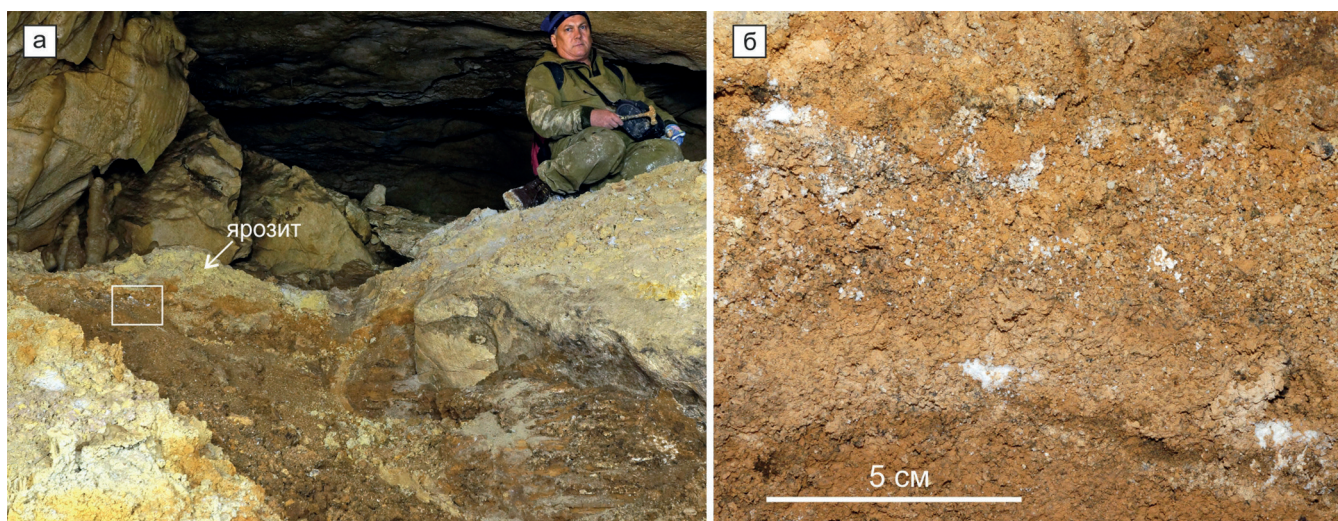


Рис. 1. Место отбора пробы НА-17а-51 с алунитом и гиббситом в зале Апсны

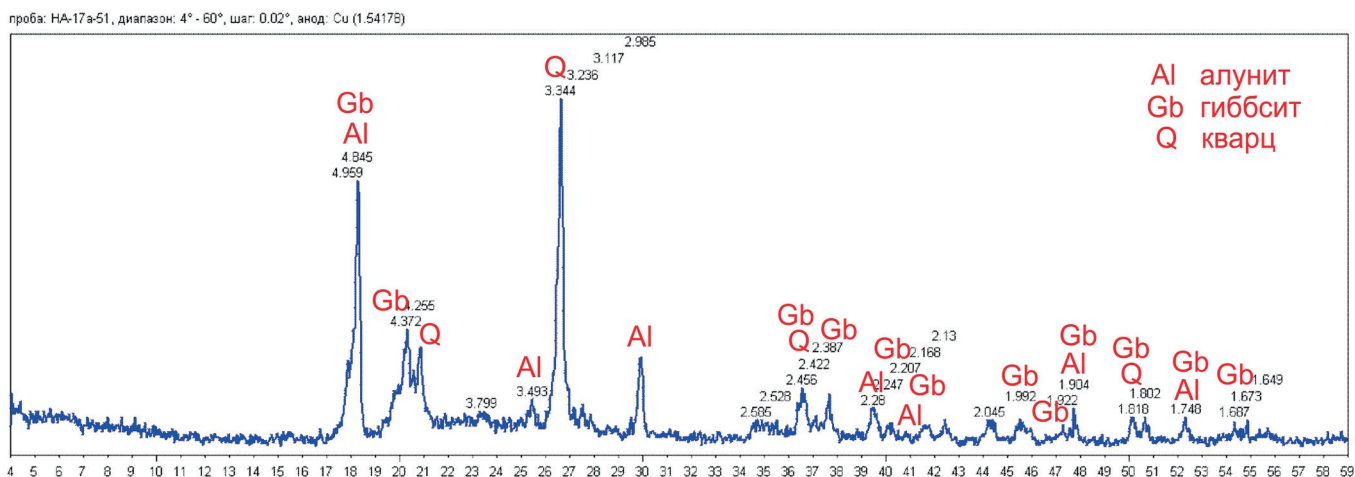


Рис. 2. Рентгенограмма пробы HA-17a-51 из зала Апсны

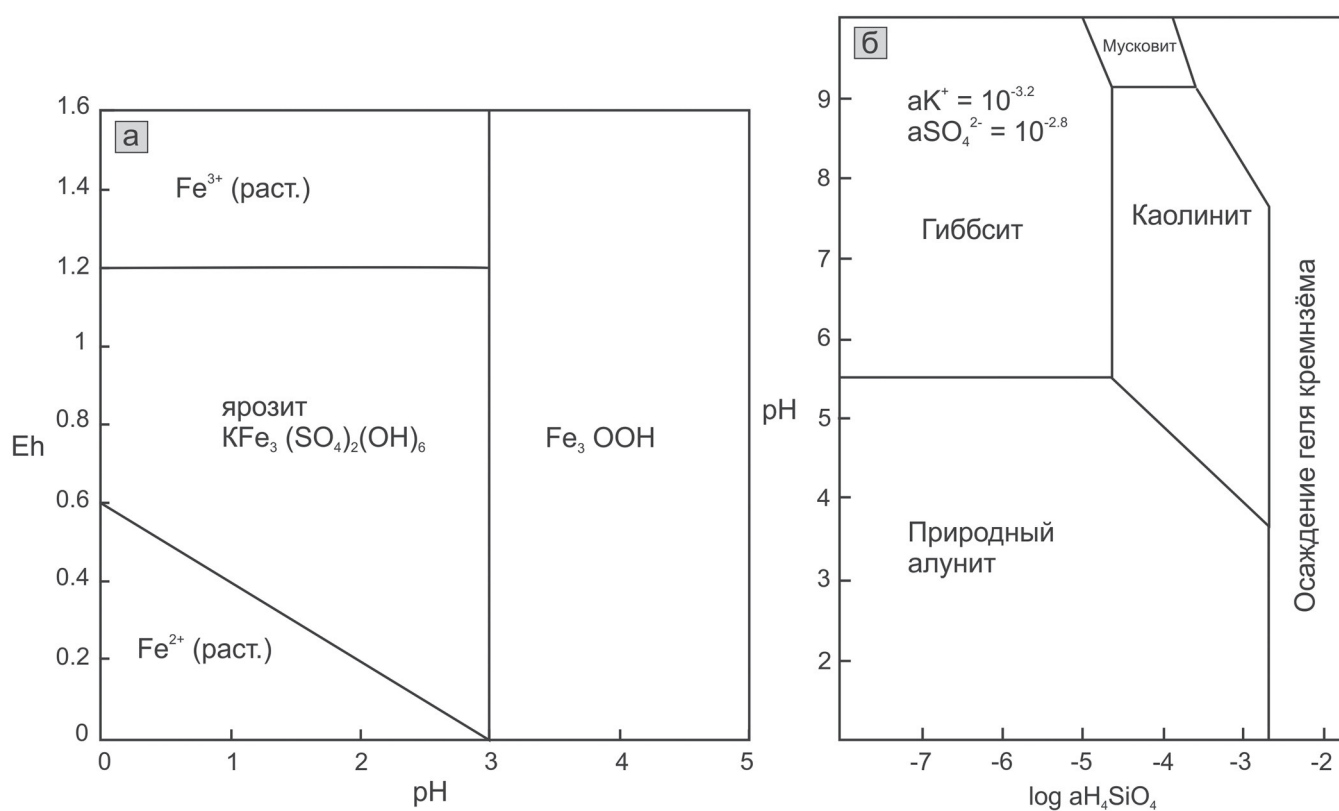


Рис. 3. Термодинамические данные по устойчивости ярозита по J.B. Brown [4] и алунита по B.C. Raymahashay [9]

Для диагностики минералов пробы использовался дифрактометр ДРОН-2.0, CuK_α-излучение (Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, оператор Е.Д. Зенович). Эталонные данные для слагающих пробу минералов алунита, гибсита и кварца, взятые из базы данных Минкрис, показывают идеальную сходимость с рентгеновскими параметрами минералов изучаемой пробы (рис. 2).

Имеющиеся в литературе термодинамические данные об устойчивости ярозита [Brown, 1971] и алунита [Raymahashay, 1968] в различных физико-химических условиях показаны на рис. 3. Они дают возможность объяснить характер дифференциации

минералов группы алунита, характерный для точки наблюдения в зале Апсны.

Ярозит требует экстремально низких значений кислотности, поскольку при pH > 3, независимо от окислительно-восстановительного потенциала раствора (Eh), преобладает осаждение железа в гидроксидной форме. Поэтому, отложения ярозита в Новоафонской пещере всегда приурочены к верхней части разреза, где кислотность среды и насыщенность кислородом на этапе сернокислотного процесса были максимальны. Алунит имеет более широкий диапазон устойчивости (до pH 5.5) поэтому мог осаждаться ниже по разрезу глинистых отложений при снижении кислотности

движущихся сверху вниз растворов, совместно с гидроксидами железа и марганца (чёрные вкрапления на рис. 16). В пещерах Гвадалупских гор (США, Нью-Мексико) гиббсит считают пост-сернокислотным продуктом, образованным путем метаморфизации алунита в современных щелочных условиях [Polyak, Provencio, 2001]. Однако в наших условиях эта модель выглядит сомнительной, поскольку не объясняет идеальную сохранность расположенного выше менее устойчивого ярозита. Скорее всего, гиббсит был сформирован в том же цикле минералообразования, но при нейтрализации кислоты в растворе (см. рис. 3б).

Таким образом, в Новоафонской пещере в настоящее время нами впервые выявлены основные минералы (вторичный гипс замещения с включениями барита, эвгедраальный микрокристаллический кварц, ярозит, алунит, гиббсит), входящие в типоморфную ассоциацию для классических полостей сернокислотного спелеогенеза [Polyak, Provencio, 2001].

Авторы благодарны Е.Д. Зенович за оперативную съёмку рентгенограмм; а также сотруднику комплекса Новоафонской пещеры В.В. Мархолия за сопровождение исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту № 17-55-40005 Абх_а на тему: «Проявления сернокислотного спелеогенеза в Абхазии: морфологические, минералогические и изотопно-геохимические аспекты».

ЛИТЕРАТУРА

1. Потапов С.С., Паршина Н.В., Садыков С.А. Результаты десятилетнего изучения современного минералообразования в Кунгурской ледяной пещере // Минералогия техногенеза-2014. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014а. С. 93-112.
2. Потапов С.С., Паршина Н.В., Садыков С.А. Современное минералообразование в Кунгурской ледяной пещере // Комплексное использование и охрана подземного пространства. Сборник докладов Международной научно-практической конференции, посвященной 100-летию юбилею научной и туристско-экскурсионной деятельности в Кунгурской ледяной пещере и 100-летию со дня рождения В.С. Лукина. Пермь: ГИ УрО РАН, 2014б. С. 81-91.
3. Червяцова О.Я., Потапов С.С., Дбар Р.С., Паршина Н.В. Минеральные отложения, связанные со стадией сернокислотного спелеогенеза в Новоафонской пещере (Западный Кавказ, Абхазия) // XXIII Всероссийская научная конференция «Уральская минералогическая школа-2017», посвященная 120-летию со дня рождения академика А.Г. Бетехтина. Сборник статей студентов, аспирантов, научных сотрудников академических институтов и преподавателей ВУЗов геологического профиля. Екатеринбург: ООО Универсальная Типография «Альфа Принт», 2017. С. 215-222.
4. Brown J.B. Jarosite-geothite stabilities at 25 C, 1 ATM // Mineralium Deposita. 1971. Т. 6. № 3. P. 245-252.
5. D'Angeli I., Waele D., Carbone J., Parise M., Madonia G., & Vattano M. Secondary Minerals From Italian Sulfuric Acid Caves // 17th International Congress of Speleology. Australian Speleological Federation Inc. 2017. № I. P. 237-241.
6. Palmer A.N., Hill C.A. Sulfuric acid caves // Encyclopedia of Caves (Second Edition). 2012. С. 810-819.
7. Plan L., Tschegg C., De Waele, J., & Spötl C. Corrosion morphology and cave wall alteration in an Alpine sulfuric acid cave (Kraushöhle, Austria) // Geomorphology. 2012. Т. 169. P. 45-54.
8. Polyak V.J., Provencio P. By-product materials related to $H_2S-H_2SO_4$ influenced speleogenesis of Carlsbad, Lechuguilla, and other caves of the Guadalupe Mountains, New Mexico // Journal of Cave and Karst Studies. 2001. Т. 63. № 1. P. 23-32.
9. Raymahashay B.C. A geochemical study of rock alteration by hot springs in the Paint Pot Hill area, Yellowstone Park // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1968. Т. 32. № 5. P. 499-522.
10. Stoffregen R.E., Alpers C.N., Jambor J.L. Alunite-jarosite crystallography, thermodynamics, and geochronology // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2000. Т. 40. № 1. P. 453-479.
11. Tămaş T., Kristály F., Barbu-Tudoran L. Mineralogy of Iza Cave (Rodnei Mountains, N. Romania) // International Journal of Speleology. 2011. Т. 40. № 2. P. 10.
12. Wray R.A.L. Alunite formation within silica stalactites from the Sydney Region, South-Eastern Australia // International Journal of Speleology. Tampa, FL (USA). 2011. № 40 (2). P. 109-116.